# IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application	)	PATENT APPLICATION
Inventor(s): Sudeepta Aggarwal	)	Art Unit: 1647
Application No.: 10/533,069	)	Examiner: Allen, Marianne
Filed: January 3, 2007	)	Examiner. Then, warrance
Title: Compositions and methods for the treatment of immune related diseases	<u>)</u>	

## INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT UNDER 37 C.F.R. §1.97

MAIL STOP: Amendments Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Listed below or on an attached Form PTO-1449 is information known to applicant(s). A copy of each listed publication and foreign patent, is being submitted herewith, along with a concise explanation of information in a foreign language, if any, pursuant to 37 C.F.R. §1.97-1.98.

Applicants respectfully request that the listed information be considered by the Examiner and be made of record in the above-identified application. If form PTO-1449 is enclosed, the Examiner is requested to initial and return it in accordance with MPEP §609. Each of these references listed on the attached form PTO-1449, was previously cited from the related <u>EP 03796358</u> dated <u>06/21/2010</u>.

This statement is not intended to represent that a search has been made or that the information cited in the statement is, or is considered to be, material to patentability as defined in §1.56.

$\boxtimes$	This statement qualifies under 37 C.F.R. §1.97, subsection (b) because (check all that apply):			subsection (b) because (check all that apply):		
		(1)	It is being filed within 3 months prosecution application under § OR	of the application filing date and is other than a continued 1.53(d)		
		(2)	It is being filed within 3 months OR	of entry of a national stage		
		(3)		late of the first Office Action on the merits		
	$\boxtimes$	(4)		ng of a first Office Action after the filing of a request for 1.114.		
	37 C.F.R. §1.97(c). If this statement is being filed after the latest of: (1) three months beyond the filing of a national application; (2) three months beyond the date of entry of the national stage as set forth in §1.491 in an international application; or (3) the mailing date of a first Office action on the merits, but before the mailing date of the earlier of a final office action under §1.113 or a notice of allowance under §1.311, then:					
		a certif	ication as specified in §1.97(e) is	provided below; or		
			f \$180.00 as set forth in §1.17(p) nt of other papers filed together w	is authorized below, enclosed, or included with the rith this statement.		
	37 C.F.R. §1.97(d). If this statement is being filed after the mailing date of the earlier of a fina action under §1.113 or a notice of allowance under §1.311, but before payment of the issue fee					
	A.	a certif	ication as specified in §1.97(e) is	completed below; and		
	B.	a petition under 37 C.F.R. §1.97(d) requesting consideration of this statement is submitted herewith; and				
	C.		f \$130.00 as set forth in \$1.17(i)( nt of other papers filed together w	1) is authorized below, enclosed, or included with the vith this statement.		
	Fee Authorization. The Commissioner is hereby authorized to charge the above-referenced f and charge any additional fees or credit any overpayment associated with this communication Account No. 50-2387 (Docket No. GNE-0269 R1 (24126.156)).		payment associated with this communication to Deposit			
			·	Respectfully submitted, Arnold & Porter LLP		
Dated:	<u>Septem</u>	ber 20,	2 <u>010</u>	By Electronic Signature /Christopher De Vry/ Christopher De Vry, Reg. No. 61,425		

Arnold & Porter LLP 555 Twelfth Street, NW Washington, DC 20004-1206 Tel (415) 356-3000 Fax (415) 356-3099 Customer No. 35489

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】レーザプラズマから発生する X 線領域、極 紫外領域あるいは真空紫外領域のビームを照明光学系を介して第一の基板上に照明し、上記第一の基板上に描かれているパターンを結像光学系を介して、第二の基板上に縮小転写させる微細パターン転写方法において、レーザプラズマのターゲット部材が 1 種類以上の金属を含んだ複数の元素で構成されることを特徴とする微細パターン転写方法。

【請求項2】レーザプラズマから発生するX線領域、極 10 紫外領域あるいは真空紫外領域のビームを照明光学系を介して第一の基板上に照明し、上記第一の基板上に描かれているパターンを結像光学系を介して、第二の基板上に縮小転写させる微細パターン転写装置において、レーザプラズマのターゲット部材が1種類以上の金属を含んだ複数の元素で構成されることを特徴とする微細パターン転写装置。

【請求項3】レーザプラズマから発生するX線領域、極紫外領域あるいは真空紫外領域のビームを照明光学系を介して第一の基板上に照明し、上記第一の基板上に描か 20れているパターンを結像光学系を介して、第二の基板上に縮小転写させる微細パターン転写方法において、レーザプラズマのターゲット部材が少なくとも1種類以上の金属を含んだ複数の元素で構成され、かつ上記ターゲット部材中に最も多く含まれる金属の成分比が72atomic%未満もしくは76atomic%以上であることを特徴とする微細パターン転写方法。

【請求項4】レーザプラズマから発生するX線領域、極 紫外領域あるいは真空紫外領域のビームを照明光学系を 介して第一の基板上に照明し、上記第一の基板上に描か 30 れているパターンを結像光学系を介して、第二の基板上 に縮小転写させる微細パターン転写装置において、レー ザプラズマのターゲット部材が少なくとも1種類以上の 金属を含んだ複数の元素で構成され、かつ上記ターゲッ ト部材中に最も多く含まれる金属の成分比が72atomic %未満もしくは76atomic%以上であることを特徴とす る微細パターン転写装置。

【請求項5】レーザプラズマから発生するX線領域、極紫外領域あるいは真空紫外領域のビームを照明光学系を介して第一の基板上に照明し、上記第一の基板上に描か 40 れているパターンを結像光学系を介して、第二の基板上に縮小転写させる微細パターン転写方法において、レーザプラズマのターゲット部材が少なくとも1種類以上の金属を含んだ複数の元素からなり、かつ上記ターゲット部材の融点が上記ターゲット部材中で最も成分比の大きい元素の融点より100℃以上高いことを特徴とする微細パターン転写方法。

【請求項6】レーザプラズマから発生するX線領域,極 紫外領域あるいは真空紫外領域のビームを照明光学系を 介して第一の基板上に照明し、上記第一の基板上に描か 50 れているパターンを結像光学系を介して、第二の基板上に縮小転写させる微細パターン転写装置において、レーザプラズマのターゲット部材が少なくとも1種類以上の金属を含んだ複数の元素からなり、かつ上記ターゲット部材の融点が上記ターゲット部材中で最も成分比の大きい元素の融点より100℃以上高いことを特徴とする微細パターン転写装置。

【請求項7】レーザプラズマから発生するX線領域、極紫外領域あるいは真空紫外領域のビームを照明光学系を介して第一の基板上に照明し、上記第一の基板上に描かれているパターンを結像光学系を介して、第二の基板上に縮小転写させる微細パターン転写方法において、レーザプラズマのターゲット部材が少なくとも1種類以上の金属を含んだ複数の元素からなり、かつ上記ターゲット部材の飛散粒子量が上記ターゲット部材中で最も成分比の大きい元素をターゲット部材とした場合の飛散粒子量より小さいことを特徴とする微細パターン転写方法。

【請求項8】レーザプラズマから発生するX線領域、極紫外領域あるいは真空紫外領域のビームを照明光学系を介して第一の基板上に照明し、上記第一の基板上に描かれているパターンを結像光学系を介して、第二の基板上に縮小転写させる微細パターン転写装置において、レーザプラズマのターゲット部材が少なくとも1種類以上の金属を含んだ複数の元素からなり、かつ上記ターゲット部材の飛散粒子量が上記ターゲット部材中で最も成分比の大きい元素をターゲット部材とした場合の飛散粒子量より小さいことを特徴とする微細パターン転写装置。

【請求項9】請求項1,3,5に示した微細パターン転写方法、もしくは請求項2,4,6に示した微細パターン転写装置を用いて製作される電子デバイス。

【請求項10】少なくとも1種類以上の金属を含んだ複数の元素で構成されるターゲット部材を具備したことを特徴とするレーザプラズマ線源。

【請求項11】少なくとも1種類以上の金属を含んだ複数の元素で構成され、かつ上記ターゲット部材中に最も多く含まれる金属の成分比が72atomic%未満もしくは76atomic%以上であるターゲット部材を具備したことを特徴とするレーザプラズマ線源。

【請求項12】少なくとも1種類以上の金属を含んだ複数の元素で構成され、かつ上記ターゲット部材の融点が上記ターゲット部材中で最も成分比の大きい元素の融点より100℃以上高いターゲット部材を具備したことを特徴とするレーザプラズマ線源。

【請求項13】少なくとも1種類以上の金属を含んだ複数の元素からなり、かつ上記ターゲット部材の飛散粒子量が上記ターゲット部材中で最も成分比の大きい元素をターゲット部材とした場合の飛散粒子量より小さいターゲット部材を具備したことを特徴とするレーザプラズマ線源。

【発明の詳細な説明】

2

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、X線領域および極 紫外領域、真空紫外領域のビームを発生するレーザプラ ズマ線源およびそれを用いた投影露光方法および装置に 関する。

[0002]

 $R = k_1 * \lambda / NA$  $DOF = k_2 * \lambda / NA2$ 

ただしk,, k, は定数である。

【0004】現在、波長248nmのKrFエキシマレ 10 ーザと、NAО. 6 程度のレンズ光学系, 位相シフトマ スク、多層レジストを用いて、解像度  $0.13 \mu m$  、 焦 点深度1μmが実現されている。半導体集積回路を高密 度化するために、更に高解像度の投影露光方法が要求さ れている。式(1)から分かるように、NAが大きいほ ど、あるいは露光波長が短いほど解像度は向上する。し かしNAを大きくすると、式(2)にしたがって焦点深 度が低下するので、この方法による高解像度化は限界が ある。

【0005】一方、露光波長を数十nmないしは数nm 20 のX線領域まで短波長化すると、焦点深度1 μ mを確保 しながら解像度 0.1 μm 以下を達成することが可能で ある。しかしX線では物質の屈折率が極めて1に近いの で、レンズ型光学系の適用は困難であり、反射型光学系 を使用する必要がある。

【0006】近年、屈折率の異なる2種類の物質の薄膜 を交互に多数積層した多層膜ミラーが実用化され、高反 射率のX線反射が可能となってきた。そこで、多層膜反 射光学系を用いるX線投影露光方法の検討が盛んに行わ れている。

【0007】従来のX線縮小露光は、例えばジャーナル オブ バキューム サイエンスアンド テクノロジー (J. Vac. Sci. Technol.) B 1 2, p 3 8 2 0 - p 3 8 2 5 (1994) に記述されている。ここでは、レーザプ ラズマによって発生したX線を用いて、マスク上のパタ ーンをウエハ上に転写するX線縮小露光装置の詳細な構 成が開示されている(図4)。この装置では、レーザプ ラズマX線源41から放射されるX線46を、コンデン サミラー47で反射型マスク42に集光させる。マスク 形成したものである。反射型マスク42上のパターン を、2枚の球面鏡43,44で構成される結像光学系で 2回反射させ、基板45上に縮小投影させる。

【0008】レーザプラズマのターゲットはテープ状の Au、Cu等が用いられている。またマスクと反射鏡の 反射面は全てMo/Si多層膜で形成され、露光波長は 約13nmである。

【0009】他のX線投影露光方法が、オーエスエー プロシーディングズ オン エクストリーム ウルトラ バイオレット リソグラフィー (OSA Proceedings onEx 50

【従来の技術】マスク上に描かれた半導体集積回路等の パターンをウエハ上に転写する投影露光においては、解

像度と焦点深度が重要である。一般に、結像光学系の開 口数をNA、露光波長をAとすると、解像度Rと焦点深 度DOFは次式で与えられる。

[0.003]

... (1)

... (2)

treme Ultraviolet Lithography, ) Vol. 23, p10 9 (1994) に開示されている。ここでは、レーザプ ラズマのターゲットにWのロッドが用いられており、マ スクによって反射されたX線は2枚の反射鏡からなる結 像光学系において4回反射されることによってウエハ上 に縮小転写される。露光波長は同様に約13nmであ る。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】X線投影露光の光源と してはレーザプラズマX線源が候補として挙げられる。 固体などへの高出力の短パルスレーザを微小径に集光す ることによって、髙温、髙密度のプラズマが生成され、 プラズマ中の自由電子によるイオンの励起により軟X線 が発生する。レーザプラズマX線源によって発生する軟 X線領域のX線は束縛-束縛遷移によるものが主で、そ のスペクトル形状はターゲットを構成する元素の原子番 号によって決定することができる。

【0011】X線縮小露光の場合、直入射で高反射率が、 得られる反射波長が13nmであるため、この波長付近 で高い変換効率と広いバンド幅を有するターゲット材料 を選択すれば良い。このようなスペクトル特性を持つ材 30 料は理論的に求めることが可能で、X線縮小露光に適当 なターゲット材料の一つとしてSnが挙げられている (アプライド オプティクス (Appl. Opt. ) 32. 6 897(1993))。

【0012】レーザプラズマX線源の課題の一つとし て、プラズマ及びプラズマ近傍のターゲットからX線と 同時に発生する飛散粒子 (debris) の低減がある。光学 素子の表面へ飛散粒子が付着することによって、反射率 の低下が引き起こされる。

【0013】飛散粒子の付着を防止する方法としては、 42は、反射性の多層膜上に非反射性のGeパターンを 40 バッファガスを真空容器内に導入する方法がある。この 方法によれば、ガスによる飛散粒子の散乱によって光学 素子への付着量は減少するが、X線がバッファガスによ り吸収され、X線縮小露光のスループットが低下してし まう。また、ある質量以上のクラスタや液滴(droplet) の発生に対しては効果がない等の問題点がある。以上の ことから、X線縮小露光方法で使用するレーザプラズマ X線源のdebris低減に関しては、従来技術のレベルは不 十分であった。

[0014]

【課題を解決するための手段】上記課題は、X線および

真空紫外領域のビームを用いて第1の基板上に描かれているパターンを第二の基板上に縮小転写させる結像光学系において、光源であるレーザプラズマX線源のターゲットを1種類以上の金属を含む複数の元素からなる材料にすることで、発生する飛散粒子の量を低減することで解決される。

### [0015]

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施例を図1に示す。レーザプラズマX線源のテープ状ターゲット11 の少ないターゲット 10 (厚さ10μm)に対して、YAGレーザ(パワー1.5 10 ーン転写を行った。 J, 繰返し周波数50HZ, パルス幅8ns, 波長90 (0021】図2に りかけるが直径100μm(10<sup>12</sup>W/cm²)になるように集光し、ターゲット表面の法線から45°の角度で入りして、反射型マストレースに対した。

【0016】ターゲットにSn(融点230℃)を用いた場合、発生するX線(波長13nmにおける2%バンド幅内)の変換効率は1%であった。そしてターゲットの法線から45°の角度、プラズマから100mmの位置にSiウエハ13を置いて、X線14と共に発生する飛20散粒子15の量を計測する。図1に配置図を示す。まず、ターゲットにSnを用いた場合のSiウエハ13上で捕集された飛散粒子量は100μg/cm²/1000shotsであった。

【0017】次に本発明の実施例として、ターゲット材 Snに10% (重量比)のThを固溶したもの(テープ 状,厚さ10μm)を用いた。ターゲット材の融点は1 000℃に上昇した (Binary alloy phase diagram Vo l. 2, p2076, Americansociety for Metals)。S nターゲットの場合と同様の方法を用いて飛散粒子量を 測定した。

【0018】この結果、Siウエハ13上での飛散粒子量は $10\mu$ g/ $cm^2$ /1000shotで、ターゲットがSnの場合の10%に減少した。そのためターゲットの下流に設置された光学素子の交換時間が従来の10倍になり、レーザプラズマX線発生装置のランニングコストは半分になった。発生するX線の変換効率(波長13nmにおける2%バンド幅内)に変化は見られなかった。

【0019】全く同様の方法で、ターゲット材として下 e とSUS304 (Fe 7 4%, Cr 18%, Ni 8%) を用 40 いた場合の飛散粒子量を測定した。ターゲットの形状は テープ状で厚さは  $10\mu$  mである。ターゲットにFe (融点 1535℃) を用いた場合、発生する X線(波長 13 n mにおける 2%バンド幅内) の変換効率は 0.6%で、かつSiウエハ13上で捕集された飛散粒子量は  $30\mu$  g/cm²/1000 shotsであった。次にターゲット材としてSUS304(融点 1500℃) を用いた場合、Siウエハ13上での飛散粒子量は  $35\mu$  g/cm²/1000 shot で、ターゲットがFe の場合と比べわずかに 飛散粒子量が増加した。発生する X線の変換効率(波長 50

13 nmにおける2%バンド幅内) に関しては、差異は 見られなかった。

【0020】次に本発明の第二の実施例を示す。第1の実施例と全く同様の方法で、レーザプラズマX線源から発生するクラスタやdropletsの数を計測した。ターゲット材にSn-10%Th合金を用いた場合のクラスタやdropletsの数は、ターゲット材にSnを用いた場合の10%に減少した。そこでこのクラスタやdroplets発生数の少ないターゲット材を用いてX線縮小露光によるパターン転写を行った。

【0021】図2にその光学系の概要を示す。レーザプラズマX線源(YAGレーザの基本波:パワー1.5 J, 繰返し周波数50H2, パルス幅8ns, 波長900nm)21から発生したX線22を照明ミラー23を介して、反射型マスク24に照明し、結像光学系25を介してマスク24上の回路パターンをウエハ26上に縮小転写する。

【0022】レーザプラズマ X 線源のターゲット材を従来の S n から S n - 10% T h 合金に変更することによって、照明ミラー23を交換した直後から X 線を 1000時間発生した後のマスク上での照明むらが従来の場合の20%に減少した。そのため X 線発生 1000時間後の0.1 μ m ラインアンドスペース(L&S) レジストパターンの寸法精度は、8%から5%に向上した。

【0023】次にターゲット材としてSn-20%Th合金を用いた場合のクラスタやdropletsの数は、ターゲット材にSnを用いた場合の5%に減少した。ただし、Thの比率がSn-10%Th合金の場合以上に増えているために、発生するX線の変換効率(波長13nmにおける2%バンド幅内)が0.9%に減少してしまい、本実施例に記述している露光方法のスループットが5%低下した。

【0024】次に本発明の第3の実施例として、半導体デバイスを製造した例を図3に示す。N<sup>2</sup>基板30に通常の方法でPウェル層31、P層32、フィールド酸化膜33、poly-Si/SiO2ゲート34、P高濃度拡散層35、N高濃度拡散層36などを形成した(図3(a))。次に通常の方法でBPSG等の絶縁膜37を形成した(図3(b))。その上にレジスト40を塗布した後、本発明による第1の実施例で示した露光方法を用いてホールパターンを形成した(図3(c))。次にこのレジストをマスクとして絶縁膜37をドライエッチングし、コンタクトホールを形成した。そして通常の方法によりW/Ti電極配線38を形成した後、層間絶縁膜39をCVDにより成膜した(図3(d))。

30μg/cm²/1000shotsであった。次にターゲッ 【0025】以降の工程は通常と同様の方法で形成し ト材としてSUS304(融点1500℃)を用いた場合、S iウエハ13上での飛散粒子量は35μg/cm²/10 00shotで、ターゲットがFeの場合と比べわずかに 1,3の実施例を用いたこと以外は従来と同じ工程を用 飛散粒子量が増加した。発生するX線の変換効率(波長 50 いた。以上の工程によりCMOS-LSIを低コスト,高歩 留まりで作製することができた。

【0026】次に本発明の第4の実施例を示す。レーザ プラズマX線源のターゲットとして、テープ状の基板 (PETフィルム:厚さ50μm) 上にプラズマ化する 物質の薄膜(厚さ10 µ m)を蒸着等の手段を用いて形 成したものを用いる。引っ掻き法によって付着力を計測 したところ、Sn薄膜の付着力が2gであったのに対 し、Sn-10%Th薄膜が4gであった。合金化によ って結晶粒径が小さくなったことがその原因と考えられ ゲットとして従来のSnに代えてSn-10%Th薄膜 を用いることによって、テープターゲットの製造歩留ま りが向上し、レーザプラズマX線源のランニングコスト を従来の80%に低減できた。

【0027】上記の説明では、SnターゲットにThを 10%加えることで、特定の波長付近でのスペクトルの 強度を低下させずに飛散粒子等を低減させることができ たが、本発明がこれらに限定されないことは言うまでも ない。例えばSbにSiを10%程度、またPbにUを 10%程度加えた場合であっても、上記実施例と同様の 20 効果がある。

[0028] \$\tau, Ta, W, Fe, Y, Ti, S c, Cu, Si, Mo, Al, Nb, C, Sm, Gd, Tb, Nd, Se, Ge, Mg, Sr, Zr, Pd, A g, Cd, Zn, Ni、Co, Cr等の純物質 (ここで 言う純物質とは不純物の含有率が0.1%以下を指す) をターゲット材に用いている場合に対しても、ある特定 の元素を特定の量だけ加えることでターゲット材の融点 を上昇させることによって、上記実施例と同様の効果が 得られる。またターゲット材に含まれる元素が3種類以 30 P高濃度拡散層、36…N高濃度拡散層、37…絶縁 上の場合であっても、同様の効果が期待できる。また、 発生させるX線の波長領域やターゲットの形状に限定さ れないことは言うまでもない。

【0029】なお本発明は、マスクパターンの像をMo /Si多層膜からなる反射光学系を介してウエハ上に縮 小転写する場合に限定されず、レーザプラズマX線源を 用いた他の応用分野、例えばX線顕微鏡、X線望遠鏡、 X線マイクロビーム形成装置等にも適用可能なことは言 うまでもない。また露光波長は13nmに限定されず、 X線領域、極紫外領域、真空紫外領域の任意の波長に適 用できることも言うまでもない。

#### [0030]

【発明の効果】以上詳述したように、第1の基板上に描 かれているパターンを結像光学系を用いて第二の基板上 る。この結果に基づいて、レーザプラズマX線源のター 10 に縮小転写する微細パターン転写方法において、線源で あるレーザプラズマX線源のターゲット材料を合金化 し、光学素子への飛散粒子の付着量を減少させることで X線縮小露光装置のメンテナンス時間が低減され、LS I を高スループットで製造することが可能になった。

#### 【図面の簡単な説明】

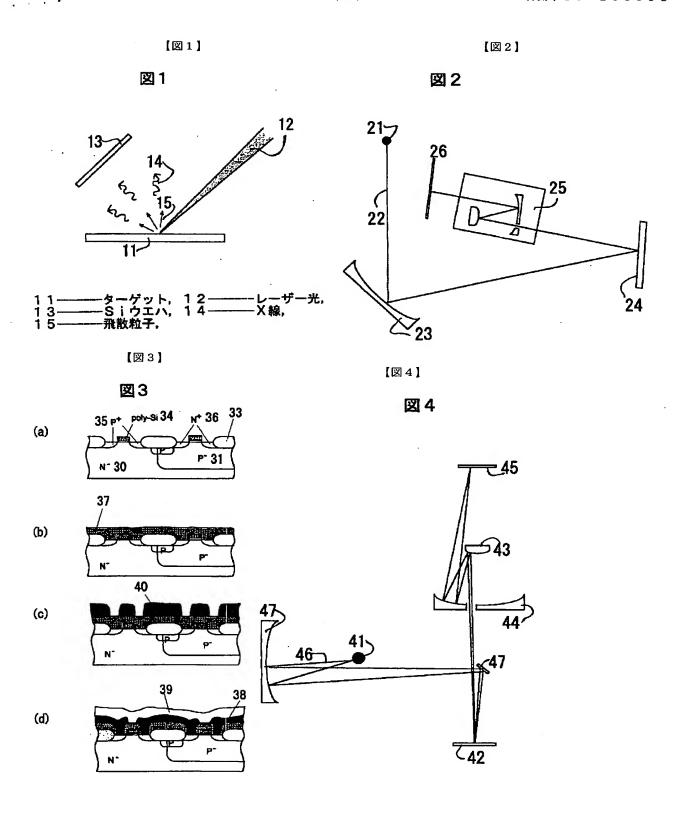
【図1】本発明の第1の実施例におけるレーザプラズマ X線源の飛散粒子量の測定方法を示す説明図。

【図2】本発明の第二の実施例のX線投影露光方法を示 す説明図。

【図3】本発明の第3の実施例を用いて作製されたデバ イスの加工工程を示す断面図。

【図4】従来のX線投影露光方法の説明図。 【符号の説明】

11…ターゲット、12…レーザ光、13…Siウエ ハ、14…X線、15…飛散粒子、21…レーザプラズ マX線源、22…X線、23…照明ミラー、24…反射 型マスク、25…縮小光学系、26…基板、30…N~ 基板、31…Pウェル層、32…P層、33…フィール ド酸化膜、34…poly-Si/SiO2 ゲート、35… 膜、38…W/Ti電極配線、39…層間絶縁膜、40 …レジスト、41…レーザプラズマX線源、42…反射 型マスク、43…凸球面鏡、44…凹球面鏡、45…基 板、46…X線、47…照明ミラー。



フロントページの続き

(72)発明者 小川 太郎

東京都国分寺市東恋ケ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内 (72)発明者 瀬谷 英一

東京都国分寺市東恋ケ窪一丁目280番地 ,株式会社日立製作所中央研究所内